# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problems Mailbox.

This Page Blank (uspto)

# 世界知的所有権機関国 際 事 務 局

# 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



#### (51) 国際特許分類6 H01L 33/00

Aİ

(11) 国際公開番号

WO99/05728

(43) 国際公開日

1999年2月4日(04.02.99)

(21) 国際出願番号	PCT/JP98/0333		
(22) 国際出願日	1998年7月27日(27.07.98		
(30) 優先権データ			
特願平9/199471	1997年7月25日(25.07.97)	Л	
特願平9/235524	1997年9月1日(01.09.97)	Л	
特願平9/286304	1997年10月20日(20.10.97)	JI	
特願平9/304328	1997年11月6日(06.11.97)	JI	
特願平9/317421	1997年11月18日(18.11.97)	JI	
特願平9/348972	1997年12月18日(18.12.97)	JF	
特願平9/348973	1997年12月18日(18.12.97)	JF	
特願平10/176623	1998年6月8日(08.06.98)	JF	
持願平10/176634	1998年6月8日(08.06.98)	JF	
特願平10/199829	1998年6月29日(29.06.98)	JF	

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

中村修二(NAKAMURA, Shuji)[JP/JP] 向井孝志(MUKAI, Takashi)[JP/JP]

谷沢公二(TANIZAWA, Koji)[JP/JP] 三谷友次(MITANI, Tomotsugu)[JP/JP]

丸居宏充(MARUI, Hiromitsu)[JP/JP]

〒774-8601 徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社內 Tokushima, (JP)

(74) 代理人

添付公開書類

弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.)

〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル

青山特許事務所 Osaka, (JP)

(81) 指定国 AU, CA, CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### •

国際調查報告書

請求の範囲の補正の期限前の公開:補正哲受領の際には再公 開される。

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 日亜化学工業株式会社

(NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP]

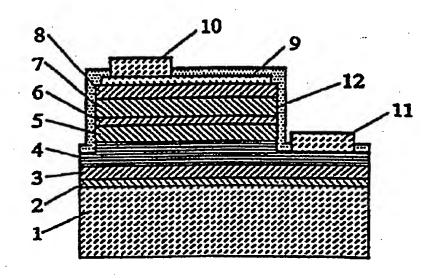
〒774-8601 徳島県阿南市上中町岡491番地100 Tokushima, (JP)

(54)Title: NITRIDE SEMICONDUCTOR DEVICE

(54)発明の名称 窒化物半導体案子

#### (57) Abstract

A nitride semiconductor device used chiefly as an LD and an LED element. In order to improve the output and to decrease Vf, the device is given either a three-layer structure in which a nitride semiconductor layer doped with n-type impurities serving as an n-type contact layer where an n-electrode is formed is sandwiched between undoped nitride semiconductor layers, or a superlattice structure of nitride. The n-type contact layer has a carrier concentration exceeding  $3 \times 10^{18} \, \mathrm{cm}^3$ , and the resistivity can be lowered below  $8 \times 10^{-3} \, \Omega \, \mathrm{cm}$ .



主としてLDおよびLED素子として使用される窒化物半導体素子における出 力を向上させるとともに、Vfを低下させるために、n電極が形成されるn型コ ンタクト層として、n型不純物をドープした窒化物半導体層をアンドープの窒化 物半導体層で挟んだ三層積層構造とするかまたは窒化物の超格子構造とし、N型 コンタクト層が3×10<sup>18</sup>/cm<sup>-3</sup>を越えるキャリア濃度を有し、8×10<sup>-3</sup> Ω c m未満まで抵抗率を低減することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

SDSESG

アルバニア アルメニトア オーストラジャア オーマルバイ・ファイボバルギーファイボバルギー バルガンン・ング バルガンン・ファイナラルガン ブルガン ブルガンジー カナテアー カナテアー カウェアー カウェアー AM AT AU AZABBE BBE BBE BBBBCCCCCCCCCCC ĎΚ

フィンランド フランス ガポン RABDEHMNWR GGGGGGGGG JEGPRZCI

スリ・ランカ リッア レット リトアニア ルクセンブルグ ラトコドウィア モナルドヴァ マグドニア旧ユーゴスラヴィア 世和国 LK LR LT LU LV MC MD MG マ共マモモマメニオノニポポルケ和リンーラキジラー ュールーラトマニ ルタイコーダウ・ンガニア ニ ル エジドルア ニール エジドルア ニールー MN MR MXELOZLTOU PPOU ーランド ルーマニア ロシア スーダン スウェーデン シンガポール

SKLNZD TTT AGSZNU UUVV トルコ トリニダッド・トパゴ ウガンナ ウガンメ国 ウズィエラン ウズィエゴア コンパブ ジンパブニア

#### 明細書

#### **窒化物半導体素子**

#### 技術分野

本発明は発光ダイオード素子、レーザダイオード素子等の発光素子、太陽電池、 光センサ等の受光素子、あるいはトランジスタ、パワーデバイス等の電子デバイスに用いられる窒化物半導体( $In_xAl_yGa_{1\cdot x\cdot y}N$ 、 $0 \le X$ 、 $0 \le Y$ 、 $X + Y \le 1$ )よりなる素子に関する。

#### 背景技術

窒化物半導体は高輝度純緑色発光LED、青色LEDとして、既にフルカラーLEDディスプレイ、交通信号灯、イメージスキャナー光源等の各種光源で実用化されている。これら窒化物半導体のLED素子は基本的に、サファイア基板上にバッファ層と、SiドープGaNよりなるn側コンタクト層と、単一量子井戸構造のInGaN、あるいはInGaNを有する多重量子井戸構造の活性層と、MgドープA1GaNよりなるp側クラッド層と、MgドープGaNよりなるp側コンタクト層とが順に積層された構造を有しており、20mAにおいて、発光波長450nmの青色LEDで5mW、外部量子効率9.1%、520nmの緑色LEDで3mW、外部量子効率6.3%と非常に優れた特性を示す。

また、本発明者らはこの窒化物半導体材料を用いてパルス電流下、室温での410nmの発振を世界で初めて発表した(例えば、Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L74、Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L217等)。このレーザ素子は、InGaNを用いた多重量子井戸構造 (MQW:Multi-Quantum-Well) の活性層を有するダブルへテロ構造を有し、パルス幅2μs、パルス周期2msの条件で、閾値電流610mA、閾値電流密度8.7kA/cm²、410nmの発振を示す。また、本発明者らは室温での連続発振にも初めて成功し、発表した(例えば、日経エレクトロニクス1996年12月2日号技術連報、Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3034-、Appl. Phys. L tt. 69 (1996) 4056-等)。このレーザ素子は20℃において、閾値電流密度3.6kA/cm²、閾値電圧5.5V、1.5mW出力において、27時間の連続発振を示

した。

このように窒化物半導体はLED (Light Emitting Device)で既に実用化され、LD (Laser Diode)では数十時間ながら連続発振にまで至っているが、LEDを例えば照明用光源、直射日光の当たる屋外ディスプレイ等に使用するためにはさらに出力の向上が求められている。また、LDでは関値を低下させて長寿命にし、光ピックアップ、DVD等の光源に実用化するためには、よりいっそうの改良が必要である。また、前記LED素子は20mAにおいてVfが3.6V近くある。Vfをさらに下げることにより、素子の発熱量が少なくなって、信頼性が向上する。レーザ素子では関値における電圧を低下させることは、素子の寿命を向上させる上で非常に重要である。

本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであって、その目的とするところは、主としてLED、LD等の窒化物半導体素子の出力を向上させると共に、Vf、関値電圧を低下させて素子の信頼性を向上させることにあり、特にN型コンタクト層のキャリア濃度を高め、その抵抗率の低減を図ることを第1の目的とする。

更に、N型コンタクト層のキャリア濃度を高めるとともに、N型コンタクト層上に形成される窒化物半導体層の結晶性を高めることができるN型窒化物層構造を提供することを第2の目的とする。

#### 発明の開示

本発明の窒化物半導体素子は、上記N型コンタクト層を特殊な三層積層構造と して、または超格子構造とすることを要旨とするものであり、

第1の窒化物半導体素子は基板上に少なくともN電極を形成するN型コンタクト層と、電子と正孔とを再結合させる活性層と、P電極を形成するP型コンタクト層とを備え、各層が窒化物半導体からな発光素子において、上記N型コンタクト層が第1面と第2面とを有するN型不純物をドープした窒化物半導体層からなり、上記第1面と第2面とに接してそれぞれN型不純物をドープしないアンドープ窒化物半導体層を形成し、上記N型コンタクト層に積層した三層積層構造を備えることを特徴とする。

なお、本発明でアンドープの窒化物半導体層とは意図的に不純物をドープしな

い窒化物半導体層を指し、例えば原料に含まれる不純物、反応装置内のコンタミ ネーション、意図的に不純物をドープした他の層からの意図しない拡散により不 純物が混入した層及び微量なドーピングにより実質的にアンドープとみなせる層 (例えば抵抗率 $3 \times 10 - 1\Omega$ ・cm以上)を含む。また、N型不純物としてIV族 元素であるSi、Ge、Snなどを挙げることができるが、Siが好ましい。N 型コンタクト層を含め、それと積層される窒化物半導体としてはGaN,InG a N, A l G a Nを代表例として挙げることができるが、N型コンタクト層とし てはIn, Alを含まないGaNが結晶性の点から好ましい。他方、このN型コ ンタクト層を挟むアンドープの窒化物半導体としては以下に詳述するが、N型コ ンタクト層を三層積層構造の第2層とすると、その基板側に形成される第1の窒 化物半導体はGaNまたはAlGaNであるのが好ましく、N型コンタクト層の 基板とは反対側に形成される第3の窒化物半導体はGaN、InGaNまたはA 1GaNが好ましい。特に、SiがドープされるN型コンタクト層(第2層)を アンドープのGaNで挟んでなる、アンドープGaN (第3層) /SiドープG aN(第2層)/アンドープGaN(第1層)の三層積層構造を代表例としてあ げることができる。

また、前記第2の窒化物半導体層(n型コンタクト層)は $3\times10^{18}/cm^3$ 以上のキャリア濃度を持つことができ、その層の移動度を考慮すると、抵抗率は $8\times10^{3}\Omega$ ・cm未満であることを特徴とする。従来のN型コンタクト層の抵抗率は $8\times10^{3}\Omega$ ・cmが限度とされていた(例えば、米国特許第5,733,796号)が、この抵抗率の減少によりVfを低下させることができる。実現できる抵抗率は $6\times10^{3}\Omega$ ・cm以下、さらに好ましくは $4\times10^{3}\Omega$ ・cm以下となる。下限は特に限定しないが、 $1\times10^{5}\Omega$ ・cm以上に調整することが望ましい。下限値よりも低抵抗にすると、不純物量が多くなりすぎて、窒化物半導体の結晶性が悪くなる傾向にある。

さらに、前記基板と前記第1の窒化物半導体層との間に、第1の窒化物半導体層よりも低温で成長されるバッファ層を有するのが好ましい。このバッファ層は例えばAlN、GaN、AlGaN等を400℃~900℃において、0.5 μm以下の膜厚で成長させることができ、基板と窒化物半導体との格子不整合を緩

和、あるいは第1の窒化物半導体層を結晶性よく成長させるための下地層として 作用する。特に、上記第1層としてGaNを成長させる場合、GaNバッファで あるのが好ましい。

さらにまた、第3の窒化物半導体層の膜厚が $0.5\mu$ m以下であるのが好ましい。第3の窒化物半導体層の更に好ましい膜厚は $0.2\mu$ m以下で、最も好ましくは $0.15\mu$ m以下にである。下限は特に限定しないが10オングストローム以上、好ましくは50オングストローム以上、最も好ましくは100オングストローム以上に調整することが望ましい。第3の窒化物半導体層はアンドープの層であり、抵抗率が通常 $0.1\Omega$ ・cm以上と高いため、この層を厚膜の層で成長すると逆にVf が低下しにくい傾向にある。

本発明の第2の窒化物半導体素子は、基板上に少なくともN電極を形成するN型コンタクト層と、電子と正孔とを再結合させる活性層と、P電極を形成するP型コンタクト層とを備え、各層が窒化物半導体からな発光素子において、

上記N型コンタクト層がN型不純物をドープした窒化物半導体層とN型不純物をドープしないアンドープ窒化物半導体層とが少なくとも積層されてなる超格子層からなることを特徴とする。また、上記N型コンタクト層は第1の窒化物半導体発光素子と同様に、その第1面と第2面とに接してそれぞれN型不純物をドープしないアンドープまたは超格子層よりn型不純物が少ない第1及び第3の窒化物半導体層を形成し、第2の窒化物半導体層(N型コンタクト層)を挟むように積層するのが好ましい。

上記第2の窒化物半導体発光素子において、超格子構造とは膜厚100オングストローム以下、さらに好ましくは70オングストローム以下、最も好ましくは50オングストローム以下の窒化物半導体層を多層膜構造に積層した構造を指すものとする。また、本明細書にいう超格子構造又は超格子層は、互いに組成の異なる層が積層された多層膜、及び互いに同一の組成を有し互いに n型不純物のドープ量が異なる層が積層された多層膜の双方を含むものである。 さらに、アンドープ (undope)の窒化物半導体層とは意図的に不純物をドープしない窒化物半導体層を指し、第1の発光素子における場合と同意義である。

また本発明の第2の窒化物半導体素子では、基板と前記第1の窒化物半導体層

との間に、第1の窒化物半導体層よりも低温で成長されるバッファ層を有していても良い。バッファ層は例えばAIN、GaN、AIGaN等を400℃~900℃において、0.5 μm以下の膜厚で成長させることができ、基板と窒化物半導体との格子不整合を緩和、あるいは第1の窒化物半導体層を結晶性よく成長させるための下地層として作用する。

第2の窒化物半導体層は、互いにバンドギャップエネルギーが異なる2種類の 窒化物半導体層を積層することにより構成することができ、その2種類の窒化物 半導体層の間には別の窒化物半導体層を形成して積層するようにしてもよい。

この場合、該2種類の窒化物半導体層において、n型不純物が互いに異なる濃度でドープされていることが好ましい。以下、超格子層を構成する窒化物半導体層の互いの不純物濃度が異なることを変調ドープという。

また、第2の窒化物半導体層を、互いにバンドギャップエネルギーの異なる2 種類の層を積層して形成する場合、n型不純物はバンドギャップエネルギーが大 きい方の層に多くドープしてもよいし、バンドギャップエネルギーが小さい方の 層に多くドープしてもよい。

また、第2の窒化物半導体層を、互いにバンドギャップエネルギーの異なる2 種類の層を積層して形成する場合、一方の層は不純物をドープしない状態、つま りアンドープとすることが好ましい。この場合、n型不純物はバンドギャップエ ネルギーが大きい方の層にドープするようにしても良いし、バンドギャップエネ ルギーが小さい方の層にドープするようにしてもよい。

さらに、本発明において、前記第2の窒化物半導体層は、n型不純物濃度が互いに異なる他は互いに同一組成を有する2種類の窒化物半導体層を積層して構成するようにしてもよい。この場合、前記2種類の窒化物半導体層のうち一方は、n型不純物がドープされていないアンドープ層とすることが好ましい。

特に、代表的なN型コンタクト層をなす超格子層は、GaN/GaN, InGaN/GaN, AlGaN/GaNおよびInGaN/AlGaNの組み合わせから選ばれる窒化物層を交互に積層した超格子層からなり、いずれか一方にSiをドープしてなるのが好ましい。

さらにまた、第3の窒化物半導体層を備える場合、アンドープであり、その膜

厚が  $0.1 \mu$  m以下であることが好ましい。より好ましくは、第3の窒化物半導体層の膜厚は 500 オングストローム以下とし、さらに好ましくは 200 オングストローム以下に調整する。この第3の窒化物半導体層の膜厚の下限は特に限定しないが 10 オングストローム以上に調整することが望ましい。第3の窒化物半導体層が超格子構造でないアンドープ単層である場合、抵抗率が通常  $1\times10^{-1}$   $\Omega$  ・ c m以上と高いため、この層を  $0.1\mu$  mよりも厚い膜厚で成長させると、逆に V f が低下しにくい傾向にある。また、この第3の窒化物半導体層をアンドープとすると窒化物半導体層の結晶性が良くなるために、その上部に成長させる活性層の結晶性も良くなり、出力が向上する。

. . . .

上記超格子構造をなす n型コンタクト層は $3\times10^{18}$ /c  $m^3$ 以上のキャリア 濃度を持つことができ、その層の移動度を考慮すると、抵抗率は $8\times10^{-3}$   $\Omega$ ・cm未満となる。従来のn型コンタクト層の抵抗率は $8\times10^{-3}$   $\Omega$ ・cmが限度とされていたが、この抵抗率の減少により第1 の窒化物半導体素子と同様、V f を低下させることができる。実現できる抵抗率は $6\times10^{-3}$   $\Omega$ ・cm以下、さらに好ましくは $4\times10^{-3}$   $\Omega$ ・cm以下となる。下限は特に限定しないが、 $1\times10^{-5}$   $\Omega$ ・cm以上に調整することが望ましい。下限値よりも低抵抗にすると、不純物量が多くなりすぎて、窒化物半導体の結晶性が悪くなる傾向にある。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の一実施例に係るLED素子の構造を示す模式断面図である。 図2は本発明の他の実施例に係るLD素子の構造を示す模式断面図である。 発明を実施するための最良の形態

#### 実施形態1

本発明の第1の発光素子では活性層と基板との間に少なくとも3層構造を有する窒化物半導体層を有している。まず第1の窒化物半導体層はN型不純物を含む第2の窒化物半導体層を結晶性よく成長させるためにアンドープとしている。この層に意図的に不純物をドープすると、結晶性が悪くなって、第2の窒化物半導体層を結晶性良く成長させることが難しい。次に第2の窒化物半導体層はN型不純物をドープして、抵抗率が低く、キャリア濃度が高いN電極を形成するためのコンタクト層として作用している。従って第2の窒化物半導体層の抵抗率はN電

極材料と好ましいオーミック接触を得るためにできるだけ小さくすることが望ましく、好ましくは8×10<sup>3</sup>Q・cm未満とする。次に第3の窒化物半導体層もアンドープとする。この層をアンドープとするのは、抵抗率が小さくキャリア濃度の大きい第2の窒化物半導体層は結晶性があまり良くない。この上に直接、活性層、クラッド層等を成長させると、それらの層の結晶性も悪くなるために、その間にアンドープの結晶性の良い第3の窒化物半導体を介在させることにより、活性層を成長させる前のバッファ層として作用する。さらに抵抗率の比較的高いアンドープの層を活性層と第2の窒化物半導体層との間に介在させることにより、素子のリーク電流を防止し、逆方向の耐圧を高くすることができる。なお、第2の窒化物半導体層のキャリア濃度は3×10<sup>18</sup>/cm²よりも大きくなる。N型不純物としては第4族元素が挙げられるが、好ましくはSi若しくはGe、さらに好ましくはSiを用いる。

本発明の第1の窒化物半導体発光素子では、活性層と基板との間にあるアンドープの第1の窒化物半導体層で、N型不純物がドープされた第2の窒化物半導体の結晶性を維持するように成長できるので、次にN型不純物をドープした第2の窒化物半導体層が結晶性よく厚膜で成長できる。さらにアンドープの第3の窒化物半導体がその層の上に成長させる窒化物半導体層のための結晶性の良い下地層となる。そのため第2の窒化物半導体層の抵抗率を低下できて、キャリア濃度が上がるために、非常に効率の良い窒化物半導体素子を実現することができる。このように本発明によれば、Vf、閾値の低い発光素子が実現できるため、素子の発熱量も少なくなり、信頼性が向上した素子を提供することができる。

#### 実施形態2

本発明の第2の発光素子では活性層と基板との間にN型コンタクト層として窒化物半導体超格子層を有している。この超格子層は第1面と第2面とを有し、第1面には超格子層を結晶性よく成長させるためにアンドープ、若しくはn型不純物濃度が第2の窒化物半導体層より少ない第1の窒化物半導体層を有している。この第1の窒化物半導体層はアンドープが最も好ましいが、第2の窒化物半導体層が超格子構造であるために、n型不純物を第2の窒化物半導体層よりも少なくドープしても良い。n型不純物としては第4族元素が挙げられるが、好ましくは

Si若しくはGe、さらに好ましくはSiを用いる。

次にN型コンタクト層を超格子構造とすると、その超格子層を構成する窒化物 半導体層の各膜厚が弾性臨界膜厚以下となるために、結晶欠陥の非常に少ない窒 化物半導体が成長できる。さらに、この超格子層で基板から第1の窒化物半導体 層を通って発生している結晶欠陥をある程度止めることができるため、超格子層 の上に成長させる第3の窒化物半導体層の結晶性を良くすることができる。さら に特筆すべき作用としてはHEMTに類似した効果がある。

この超格子層は、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層と、この バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層よりもバンドギャップエネル ギーの小さな窒化物半導体層とが積層されて、互いに不純物濃度が異なる超格子 構造を有していることが好ましい。超格子層を構成するバンドギャップエネルギ 一の大きな窒化物半導体層、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層 の膜厚は100オングストローム以下、さらに好ましくは70オングストローム 以下、最も好ましくは10~40オングストロームの膜厚に調整する。1100 オングストロームよりも厚いと、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導 体層及びバンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層が弾性歪み限界以上 の膜厚となり、膜中に微少なクラック、あるいは結晶欠陥が入りやすい傾向にあ る。バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層、バンドギャップエネル ギーの小さな窒化物半導体層の膜厚の下限は特に限定せず、 1 原子層以上であれ ばよいが、前記のように10オングストローム以上が最も好ましい。 さらにバン ドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層は少なくともA1を含む窒化物半 導体、好ましくはA $1_x$ G $a_{1,x}$ N(0<X $\leq 1$ )を成長させる方が望ましい。 一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体はバンドギャップエネル ギーの大きな窒化物半導体よりもバンドギャップエネルギーが小さい窒化物半導 体であればどのようなものでも良いが、好ましくは $Al_yGa_{1-y}N$  ( $0 \le Y <$ 1、X>Y)、In<sub>z</sub>Ga<sub>1-z</sub>N(0≦Z<1)のような2元混晶、3元混晶の 窒化物半導体が成長させやすく、また結晶性の良いものが得られやすい。その中 でも特に好ましくはバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体は実質的に  $In、Gaを含まないAl_xGa_{1-x}N$  (0<X<1) とし、バンドギャップエ

ネルギーの小さな窒化物半導体は実質的にAl を含まない $I_{n_z}Ga_{1-z}N$  (0  $\leq$  Z < 1 )とし、中でも結晶性に優れた超格子を得る目的で、Al 混晶比(Y 値) 0. 3以下のAl  $_x$ Ga  $_{1-x}N$  (0 < X  $\leq$  0 . 3 )と、Ga Nの組み合わせが最も好ましい。

第2の窒化物半導体層が、光閉じ込め層、及びキャリア閉じ込め層としてクラッド層を形成する場合、活性層の井戸層よりもバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体を成長させる必要がある。バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層とは、即ちA1混晶比の高い窒化物半導体である。従来ではA1混晶比の高い窒化物半導体を厚膜で成長させると、クラックが入りやすくなるため、結晶成長が非常に難しかった。しかしながら、本発明のように超格子層にすると、超格子層を構成する単一層をA1混晶比の多少高い層としても、弾性臨界膜厚以下の膜厚で成長させているのでクラックが入りにくい。そのため、A1混晶比の高い層を結晶性良く成長できることにより、光閉じ込め、キャリア閉じ込め効果が高くなり、レーザ素子では閾値電圧、LED素子ではVf(順方向電圧)を低下させることができる。

さらに、この第2の窒化物半導体層のバンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層とバンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層とのn型不純物 濃度が異なることが好ましい。これはいわゆる変調ドープと呼ばれるもので、一方の層のn型不純物濃度を小さく、好ましくは不純物をドープしない状態(アンドープ)として、もう一方を高濃度にドープすると、閾値電圧、Vf等を低下させることができる。これは不純物濃度の低い層を超格子層中に存在させることにより、その層の移動度が大きくなり、また不純物濃度が高濃度の層も同時に存在することにより、キャリア濃度が高いままで超格子層が形成できることによる。つまり、不純物濃度が低い移動度の高い層と、不純物濃度が高いキャリア濃度が大きい層とが同時に存在することにより、キャリア濃度が大きく、移動度も大きい層がクラッド層となるために、閾値電圧、Vfが低下すると推察される。

バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層に高濃度に不純物をドープ した場合、この変調ドープにより高不純物濃度層と、低不純物濃度層との間に2 次元電子ガスができ、この2次元電子ガスの影響により抵抗率が低下すると推察

される。例えば、n型不純物がドープされたバンドギャップの大きい窒化物半導体層と、バンドギャップが小さいアンドープの窒化物半導体層とを積層した超格子層では、n型不純物を添加した層と、アンドープの層とのヘテロ接合界面で、障壁層側が空乏化し、バンドギャップの小さい層側の厚さ前後の界面に電子(2次元電子ガス)が蓄積する。この2次元電子ガスがバンドギャップの小さい側にできるので、電子が走行するときに不純物による散乱を受けないため、超格子の電子の移動度が高くなり、抵抗率が低下する。なおp側の変調ドープも同様に2次元正孔ガスの影響によると推察される。またp層の場合、AlGaNはGaNに比較して抵抗率が高い。そこでAlGaNの方にp型不純物を多くドープすることにより抵抗率が低下するために、超格子層の実質的な抵抗率が低下するので素子を作製した場合に、閾値が低下する傾向にあると推察される。

一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層に高濃度に不純物を ドープした場合、以下のような作用があると推察される。例えばAlGaN層と GaN層にMgを同量でドープした場合、AlGaN層ではMgのアクセプタ準 位の深さが大きく、活性化率が小さい。一方、G a N層のアクセプタ準位の深さ はAlGaN層に比べて浅く、Mgの活性化率は高い。例えば、Mgを1×1 0 <sup>20</sup>/c m<sup>3</sup>・ドープしてもGaNでは1×10 <sup>18</sup>/c m<sup>3</sup>程度のキャリア濃度 であるのに対し、AlGaNでは1×10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup>程度のキャリア濃度しか得 られない。そこで、本発明ではA1GaN/GaNとで超格子とし、高キャリア 濃度が得られるGaN層の方に多く不純物をドープすることにより、高キャリア 濃度の超格子が得られるものである。 しかも超格子としているため、 トンネル効 果でキャリアは不純物濃度の少ないA1GaN層を移動するため、実質的にキャ リアはAlGaN層の作用は受けず、AlGaN層はバンドギャップエネルギー の高いクラッド層として作用する。従って、バンドギャップエネルギーの小さな 方の窒化物半導体層に不純物を多くドープしても、レーザ素子、LED素子の閾 値を低下させる上で非常に効果的である。なおこの説明はp型層側に超格子を形 成する例について説明したが、n層側に超格子を形成する場合においても、同様 の効果がある。

バンドギャップエネルギーが大きい窒化物半導体層にn型不純物を多くドープ

する場合、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層への好ましいドー プ量としては、1×10<sup>17</sup>/cm³~1×10<sup>20</sup>/cm³、さらに好ましくは1 ×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>~5×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>の範囲に調整する。1×10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup> よりも少ないと、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層との差が少 なくなって、キャリア濃度の大きい層が得られにくい傾向にあり、また1×1 0<sup>20</sup>/cm³よりも多いと、素子自体のリーク電流が多くなりやすい傾向にある。 一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層のn型不純物濃度はバ ンドギャップエネルギーの大きな窒化物半導体層よりも少なければ良く、好まし くは1/10以上少ない方が望ましい。最も好ましくはアンドープとすると最も 移動度の高い層が得られるが、膜厚が薄いため、バンドギャップエネルギーの大 きな窒化物半導体側から拡散してくるn型不純物があり、その量は1×10<sup>19</sup> /cm゚以下が望ましい。n型不純物としてはSi、Ge、Se、S、0等の周 期律表第IVB族、VIB族元素を選択し、好ましくはSi、Ge、Sをn型不純物 とする。この作用は、バンドギャップエネルギーが大きい窒化物半導体層にn型 不純物を少なくドープして、バンドギャップエネルギーが小さい窒化物半導体層 にn型不純物を多くドープする場合も同様である。以上、超格子層に不純物を好 ましく変調ドープする場合について述べたが、バンドギャップエネルギーが大き い窒化物半導体層とバンドギャップエネルギーが小さい窒化物半導体層との不純 物濃度を等しくすることもできる。

さらにまた超格子を構成する窒化物半導体層において、不純物が高濃度にドープされる層は、厚さ方向に対し、半導体層中心部近傍の不純物濃度が大きく、両端部近傍の不純物濃度が小さい(好ましくはアンドープ)とすることが望ましい。具体的に説明すると、例えばn型不純物としてSiをドープしたAlGaNと、アンドープのGaN層とで超格子層を形成した場合、AlGaNはSiをドープしているのでドナーとして電子を伝導帯に出すが、電子はポテンシャルの低いGaNの伝導帯に落ちる。GaN結晶中にはドナー不純物をドープしていないので、不純物によるキャリアの散乱を受けない。そのため電子は容易にGaN結晶中を動くことができ、実質的な電子の移動度が高くなる。これは前述した2次元電子ガスの効果と類似しており、電子横方向の実質的な移動度が高くなり、抵抗

率が小さくなる。さらに、バンドギャップエネルギーの大きいA1GaNの中心領域にn型不純物を高濃度にドープすると効果はさらに大きくなる。即ちGaN中を移動する電子によっては、A1GaN中に含まれるn型不純物イオン(この場合Si)の散乱を多少とも受ける。しかしA1GaN層の厚さ方向に対して両端部をアンドープとするとSiの散乱を受けにくくなるので、さらにアンドープGaN層の移動度が向上するのである。また、作用は若干異なるが、p層側に超格子を構成した場合も類似した効果があり、バンドギャップエネルギーの大きい窒化物半導体層の中心領域に、p型不純物を多くドープし、両端部を少なくするか、あるいはアンドープとすることが望ましい。一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物半導体層にn型不純物を多くドープした層を、前記不純物濃度の構成とすることもできるが、バンドギャップエネルギーの小さな方に不純物を多くドープした超格子では、その効果は少ない傾向にある。

また本発明の素子では第3の窒化物半導体層もアンドープ、若しくはn型不純 濃度が第2の窒化物半導体層よりも少ない層とする。この層のn型不純物濃度を少なくするのは、超格子層の最上層の上に直接不純物を多く含む第3の窒化物半 導体層を成長させると、その層の結晶性が悪くなる傾向があるので、第3の窒化物半導体層を結晶性良く成長させるためにn型不純物濃度を少なくし、最も好ましくはアンドープとする。第3の窒化物半導体層の組成は特に問うものではないが、 $I_{n_x}G_{a_{1-x}}N$  ( $0 \le X \le 1$ )、好ましくは、 $I_{n_x}G_{a_{1-x}}N$  ( $0 < X \le 0$ . 5)を成長させることにより、第3の窒化物半導体の上に成長させる層のバッファ層として作用して、第3の窒化物半導体層から上の層を成長させやすくする。さらにアンドープ単層のような抵抗率の比較的高い層を活性層と第2の窒化物半導体層との間に介在させることにより、素子のリーク電流を防止し、逆方向の耐圧を高くすることができる.

## [実施例1] 超格子構造LED

アンドープGaN//SiドープGaN (B) /アンドープGaN (A) //アンドープGaN

図1は本発明の第2の実施形態の一実施例に係るLED素子の構造を示す模式 的な断面図であり、この図に基づき、本発明の素子の製造方法について述べる。

#### (バッファ層2)

続いて、温度を510℃まで下げ、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアとTMG(トリメチルガリウム)とを用い、基板1上にGaNよりなるバッファ層2を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

#### (第1の窒化物半導体層3)

バッファ層 2成長後、TMGのみ止めて、温度を1050℃まで上昇させる。 1050℃になったら、同じく原料ガスにTMG、アンモニアガスを用い、アンドープG a Nよりなる第1 の窒化物半導体層 3 を5  $\mu$  mの膜厚で成長させる。第1 の窒化物半導体層はバッファ層よりも高温、例えば900℃~1100℃で成長させ、 $I_{x}$   $I_{x}$ 

#### (第2の窒化物半導体層4)

続いて1050℃で、TMG、アンモニアガスを用い、アンドープG a N層を20オングストロームの膜厚で成長させ、続いて同温度にて、続いてシランガスを追加しSiを $1 \times 10^{19}$ /cm³ドープしたG a N層を20オングストロームの膜厚で成長させる。このようにして、20オングストロームのアンドープG a N層からなるA層と、SiドープG a N層を有する20オングストロームのB層とからなるペアを成長させる。そしてペアを250 層積層して $1\mu$  m厚として、

超格子構造よりなる第2の窒化物半導体層4を成長させる。

#### (第3の窒化物半導体層5)

次にシランガスのみを止め、1050℃で同様にしてアンドープGaNよりなる第3の窒化物半導体層5を100オングストロームの膜厚で成長させる。この第3の窒化物半導体層5も $In_XAI_YGa_{1-X-Y}N$ ( $0 \le X$ ,  $0 \le Y$ , X+Y  $\le 1$ ) で構成でき、その組成は特に問うものではないが、好ましくはGaN, X 値が0. 2以下の $AI_XGa_{1-X}N$ 、またはY値が0. 1以下の $In_YGa_{1-Y}N$  とすると結晶欠陥の少ない窒化物半導体層が得られやすい。InGaNを成長させると、その上にAIを含む窒化物半導体を成長させる場合に、AIを含む窒化物半導体層にOラックが入るのを防止することができる。

#### (活性層 6)

#### (p側クラッド層7)

次に、温度を1050℃に上げ、TMG、TMA、アンモニア、Cp 2Mg(シクロベンタジエニルマグネシウム)を用い、Mgを $1\times10^{20}$ /cm³ドープしたp型Alo.1Gao.9Nよりなるp側クラッド層7を $0.1\mu$ mの膜厚で成長させる。この層はキャリア閉じ込め層として作用し、Alを含む窒化物半導体、好ましくはAlyGa<sub>1-y</sub>N(0<Y<1)を成長させることが望ましく、結晶性の良い層を成長させるためにはY値が0.3以下のAlyGa<sub>1-y</sub>N層を $0.5\mu$ m以下の膜厚で成長させることが望ましい。

また、p側クラッド層7が超格子層であってもよく、p側層に超格子層があるとより閾値が低下し好ましい。p側層において超格子層となりうる層は特に限定されない。

## (p側コンタクト層8)

続いて1050℃で、TMG、アンモニア、Cp2Mgを用い、Mgを1×

反応終了後、温度を室温まで下げ、さらに窒素雰囲気中、ウェーハを反応容器 内において、700℃でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化する。

アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、最上層のp側コンタクト層8の表面に所定の形状のマスクを形成し、RIE (反応性イオンエッチング) 装置でp側コンタクト層側からエッチングを行い、図1に示すように第2の窒化物半導体層4の表面を露出させる。

このLED素子は順方向電圧20mAにおいて、520nmの純緑色発光を示し、サファイア基板上にGaNよりなるバッファ層と、SiドープGaNよりなるn側コンタクト層と、単一量子井戸構造のInGaNよりなる活性層と、MgドープAlGaNよりなるp側クラッド層と、MgドープGaNよりなるp側コンタクト層とが順に積層された従来の緑色発光LEDに比較して、20mAにおけるVfを0.2~0.4 V低下させ、出力を40%~50%向上させることができた。また、静電耐圧も従来のLED素子に比較して5倍以上であった。

#### [実施例2] 超格子構造LED

SiドープGaN//SiドープGaN (B) /アンドープGaN (A) // SiドープGaN

実施例1において第1の窒化物半導体層3を成長させる際に、Siを1×1

 $0^{17}/c$  m³ ドープしたGaNを $3\mu$  mの膜厚で成長させ、さらに第3の窒化物 半導体層5を成長させる際にSi を $1 \times 10^{17}/c$  m³ ドープしたGaNとする他は実施例1 と同様にしてLED素子を作製したところ、実施例1 のものに比較して出力でおよそ10%程低下したが、Vf、静電耐圧はほぼ同一の特性を有するLEDが得られた。

[実施例3] 超格子構造 LED

アンドープGaN//SiドープGaN/アンドープInGaN//アンドープGaN

実施例1において、第2の窒化物半導体層を成長させる際に、以下のように形成した以外は実施例1と同様にした。

以上のようにして作製した実施例3の超格子構造LEDは、実施例1と同様の 性能を有していた。

[実施例4] 超格子構造LED

アンドープGaN//SiドープAlGaN/アンドープGaN//アンドープGaN

実施例1において第2の窒化物半導体層4を成長させる際に、アンドープGa N層よりなるA層を40オングストロームと、Si E1 
[実施例5] 超格子構造LD

アンドープInGaN//SiドープGaN (B) /アンドープGaN (A)

#### · //アンドープG a N

図2は本発明の他の実施例に係るレーザ素子の構造を示す模式的な断面図であ り、レーザの共振面に平行な方向で素子を切断した際の図を示している。以下、 この図を基に実施例5について説明する。

実施例1と同様にして、サファイア(C面)よりなる基板20の上に、200 オングストロームのGaNよりなるバッファ層21、5μmのアンドープGaN よりなる第1の窒化物半導体層22、20オングストロームのアンドープGaN 層A層と、20オングストロームがSiドープのGaNよりなるB層とが積層されて総膜厚3μmの超格子構造よりなる第2の窒化物半導体層23(第2の窒化物半導体層4の構成は実施例1と同一である。)を成長させる。

なお、サファイア基板の他、基板にはサファイアのような窒化物半導体と異なる材料よりなる基板の上に第1のGa N層を成長させ、その第1のGa N層の上に、 $SiO_2$ 等、窒化物半導体が表面に成長しにくい保護膜を部分的に形成し、さらにその保護膜を介して、前記第1のGa N層の上に第2のGa Nを成長させ、 $SiO_2$ の上に第2のGa N層を横方向に成長させて、横方向で第2のGa N層が繋がって第2のGa N層を基板とした窒化物半導体基板を用いることが窒化物半導体の結晶性を良くする上で非常に好ましい。この窒化物半導体基板を基板とする場合にはバッファ層を特に成長させる必要はない。

#### (第3の窒化物半導体層24)

次に温度を800℃にしてTMI、TMG、アンモニアを用いアンドープIn o. o5 G a o. 95 Nよりなる第3の窒化物半導体層を500オングストロームの膜厚で成長させる。

#### (n側クラッド層25)

次に、1050℃にして、 $Si \& 1 \times 10^{19} / cm^3$ ドープしたn型 $Al_{0.2}$   $Ga_{0.8}$ N層、20オングストロームと、アンドープ (undope) GaN層、20オングストロームとを交互に200層積層してなる総膜厚 $0.8\mu$ mの超格子構造とする。n側クラッド層254はキャリア閉じ込め層、及び光閉じ込め層として作用し、Alを含む窒化物半導体、好ましくはAlGaNを含む超格子層とすることが望ましく、超格子層全体の膜厚を100オングストローム以上、2

μm以下、さらに好ましくは500オングストローム以上、2μm以下で成長させることが望ましい。さらにまた、このn側クラッド層の中央部の不純物濃度を大きくして、両端部の不純物濃度を小さくすることもできる。

#### (n 側光ガイド層26)

#### (活性層27)

次に、800°Cで、アンドープの  $I_{n_{0.2}}Ga_{0.8}$ Nよりなる井戸層、25オングストロームと、アンドープ  $I_{n_{0.01}}Ga_{0.99}$ Nよりなる障壁層、50オングストロームを交互に積層してなる総膜厚 175オングストロームの多重量子井戸構造(MQW)の活性層 27を成長させる。

### (p側キャップ層28)

次に、1050℃でバンドギャップエネルギーがp側光ガイド層8よりも大きく、かつ活性層6よりも大きい、Mgを1×10<sup>20</sup>/cm³ドープしたp型Alo.₃Gao.7Nよりなるp側キャップ層28を300オングストロームの膜厚で成長させる。このp側キャップ層28はp型不純物をドープした層としたが、膜厚が薄いため、n型不純物をドープしてキャリアが補償されたⅰ型、若しくはアンドープとしても良く、最も好ましくはp型不純物をドープした層とする。p側キャップ層28の膜厚は0.1μm以下、さらに好ましくは500オングストローム以下、最も好ましくは300オングストローム以下に調整する。0.1μmより厚い膜厚で成長させると、p型キャップ層28中にクラックが入りやすくなり、結晶性の良い窒化物半導体層が成長しにくいからである。Alの組成比が大きいAlGaN程薄く形成するとLD素子は発振しやすくなる。例えば、Y値が0.2以上のAlyGa1-yNであれば500オングストローム以下に調整する

ことが望ましい。 p 側キャップ層 7 6 の 膜厚の 下限は特に限定しないが、 1 0 オングストローム以上の 膜厚で形成することが望ましい。

#### (p側光ガイド層29)

次に、バンドギャップエネルギーが p 側キャップ層 2 8 より小さい、Mgを  $1 \times 10^{19}$  / c  $m^3$  ドープした p 型 G a Nよりなる p 側光ガイド層 2 9  $\epsilon$  0.  $1\mu$  m の 膜厚で成長させる。この 層は、活性層の光ガイド層として作用し、n 側光ガイド層 2 6 と同じく G a N、I n G a Nで成長させることが望ましい。また、この層は p 側クラッド層 3 0 を成長させる際のバッファ層としても作用し、100 オングストローム~  $5\mu$  m、さらに 好ましくは 2 0 0 オングストローム~  $1\mu$  m の 膜厚で成長させることにより、好ましい光ガイド層として作用する。この p 側光ガイド層は 通常は Mg等の p 型不純物をドープして p 型の 導電型とするが、特に不純物をドープしなくても良い。

#### (p側クラッド層30)

次に、 $Mg \, \epsilon \, 1 \times 10^{20} / c \, m^3$ ドープした  $p \, 2 \, A \, 1_{\, 0.2} \, G \, a_{\, 0.8} \, N \, \overline{B}$ 、20 オングストロームと、 $Mg \, \epsilon \, 1 \times 10^{19} / c \, m^3$ ドープした  $p \, 2 \, G \, a \, N \, \overline{B}$ 、20 オングストロームとを交互に積層してなる総膜  $p \, 0.8 \, \mu \, m$  の超格子層よりなる  $p \, (m) \, D \, g \, v \, F \, \overline{B} \, 2 \, 0$  を成長させる。この層は  $n \, (m) \, D \, g \, v \, F \, \overline{B} \, 2 \, 0$  として作用し、超格子構造とすることにより  $p \, 2 \, \overline{B} \, \overline{$ 

#### (p側コンタクト層31)

最後に、Mgを2×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>ドープしたp型GaNよりなるp側コンタクト層10を150オングストロームの膜厚で成長させる。p側コンタクト層は500オングストローム以下、さらに好ましくは400オングストローム以下、20オングストローム以上に膜厚を調整すると、p層抵抗が小さくなるため関値における電圧を低下させる上で有利である。

WO 99/05728

反応終了後、反応容器内において、ウェーハを窒素雰囲気中、700℃でアニーリングを行い、p層をさらに低抵抗化する。アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、図2に示すように、RIE装置により最上層のp側コンタクト層31と、p側クラッド層30とをエッチングして、4μmのストライプ幅を有するリッジ形状とする。

リッジ形成後、図2に示すように、リッジストライプを中心として、そのリッジストライプの両側に露出したp側クラッド層30をエッチングして、n電極11を形成する第2の窒化物半導体層23の表面を露出させる、なお露出面は不純物濃度の大きい超格子層とする。

次にリッジ表面の全面にNi/Auよりなるp電極32を形成する。次に、図2に示すようにp電極32を除くp側クラッド層30、p側コンタクト層31の表面にSiO2よりなる絶縁膜35を形成し、この絶縁膜35を介してp電極32と電気的に接続したpパッド電極33を形成する。一方先ほど露出させたn側コンタクト層4の表面にはWとAlよりなるn電極34を形成する。

電極形成後、ウェーハのサファイア基板の裏面を研磨して50μm程度の厚さにした後、サファイアのM面でウェーハを劈開して、その劈開面を共振面としたバーを作製する。一方、ストライプ状の電極と平行な位置でバーをスクライプで分離してレーザ素子を作製する。そのレーザ素子形状が図2である。なおこのレーザ素子を室温でレーザ発振させたところ、従来の37時間連続発振した窒化物半導体レーザ素子に比較して、関値電流密度は2.0kA/cm²近くにまで低下し、関値電圧も4V近くになり、寿命は500時間以上に向上した。

[実施例6] 超格子構造LED

アンドープGaN//アンドープAlGaN/SiドープGaN//アンドープGaN

1とほぼ同様に良好な結果が得られた。

以上説明したように、本発明の窒化物半導体素子では、アンドープ若しくは不純物濃度の小さい第1の窒化物半導体層と、不純物濃度の大きい超格子層よりなる第2の窒化物半導体層と、アンドープ若しくは不純物濃度の小さい第3の窒化物半導体層とを積層していることにより、Vfの低いLED、低閾値のレーザ素子が得られる。しかも第2の窒化物半導体層の抵抗率が小さいため、n電極と第2の窒化物半導体層とで、容易にオーミック接触が得られ、Vf等が低下する。また本明細書ではLED、レーザ素子について説明したが、本発明は受光素子、太陽電池の他、窒化物半導体の出力を用いたパワーデバイス等、窒化物半導体を用いたあらゆる素子に適用することができる。

#### [実施例7] 三層積層構造LED

アンドープGaN//SiドープN型GaN//アンドープGaN

本発明の実施形態1のLED素子の1実施例で、図1に示す実施例1とN型コンタクト層の構成(超格子構造)を三層積層構造とした以外は同様に製造されるので、N型コンタクト層(三層積層構造)についてのみ説明する。

#### (第1の窒化物半導体層3)

実施例1と同様にバッファ層2成長後、TMGのみ止めて、温度を1050℃まで上昇させる。1050℃になったら、同じく原料ガスにTMG、アンモニアガスを用い、アンドープGaNよりなる第1の窒化物半導体層3を1.5 $\mu$ mの膜厚で成長させる。第1の窒化物半導体層はバッファ層よりも高温、例えば900℃~1100℃で成長させ、 $I_{X}Al_{Y}Ga_{1-X-Y}N$ (0 $\leq$ X、0 $\leq$ Y、X+Y $\leq$ 1)で構成でき、その組成は特に問うものではないが、好ましくはGaN、X値が0.2以下の $Al_{X}Ga_{1-X}$ Nとすると結晶欠陥の少ない窒化物半導体層が得られやすい。また膜厚は特に問うものではなく、バッファ層よりも厚膜で成長させ、通常0.1以上20 $\mu$ m以下の膜厚で成長させる。この層はアンドープ層としたため真性半導体に近く、抵抗率は0.1 $\Omega$ ・cmよりも大きい。また、上記バッファ層よりも高温で成長させる層であるため、アンドープでも上記バッファ層とは区別される。

#### (第2の窒化物半導体層4)

WO 99/05728

続いて1050℃で、TMG、アンモニアガス、不純物ガスにシランガスを用い、SiドープのGaN層を3 $\mu$ mの膜厚で成長させる。この第2の窒化物半導体層4も $\ln_x$ A $\ln_y$ Ga $_{1-x-y}$ N (0 $\le$ X、0 $\le$ Y、X+Y $\le$ 1) で構成でき、その組成は特に問うものではないが、好ましくはGaN、X値が0.2以下のA $\ln_x$ Ga $_{1-x}$ N、またはY値が0.1以下の $\ln_y$ Ga $_{1-y}$ Nとすると結晶欠陥の少ない窒化物半導体層が得られやすい。また膜厚は特に問うものではないが、N電極を形成するそうであるので、通常0.1以上20 $\mu$ m以下の膜厚で成長させるのが好ましい。なお、素子構造にしない別のサファイア基板を用い、同様にしてGaNまで成長させると、キャリア濃度は1 $\times$ 10 $^{19}$ /cm $^{-3}$ で、抵抗率は $5\times$ 10 $^{-8}$ Q·cm $^{-3}$ 0、抵抗率は $5\times$ 10 $^{-8}$ Q·cm $^{-3}$ 0、抵抗率は

#### (第3の窒化物半導体層5)

次にシランガスのみを止め、1050℃で同様にしてアンドープGaNよりなる第3の窒化物半導体層5を0.  $15\mu$  mの膜厚で成長させる。この第3の窒化物半導体層5も  $In_xAI_yGa_{1-x-y}N$  ( $0 \le X$ 、 $0 \le Y$ 、 $X+Y \le 1$ ) で構成でき、その組成は特に問うものではないが、好ましくはGaN、X値が0.2以下の $AI_xGa_{1-x}N$ 、またはY値が0.1以下の $In_yGa_{1-y}N$ とすると結晶欠陥の少ない窒化物半導体層が得られやすい。InGaNを成長させると、その上にAIを含む窒化物半導体を成長させる場合に、AIを含む窒化物半導体層にクラックが入るのを防止することができる。なお、第2の窒化物半導体を単一の窒化物半導体で成長させる場合、第1の窒化物半導体層と、第2の窒化物半導体層と、第3の窒化物半導体とは同一組成の窒化物半導体、特にGaNを成長させることが望ましい。

このLED素子は順方向電圧20mAにおいて、520nmの純緑色発光を示し、サファイア基板上にGaNよりなるバッファ層と、SiドープGaNよりなるN側コンタクト層と、単一量子井戸構造のInGaNよりなる活性層と、MgドープAlGaNよりなるp側クラッド層と、MgドープGaNよりなるP側コンタクト層とが順に積層された従来の緑色発光LEDに比較して、20mAにおけるVfを0.1~0.2V低下させ、出力を5%~10%向上させることができた。

#### [実施例8] 三層積層構造LD

アンドープIn<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N//SiドープN型GaN//アンドープGaN

本発明の実施形態1のLD素子の1実施例で、図2 (レーザの共振面に平行な方向で素子を切断した際の図) に示す実施例5とN型コンタクト層の構成以外は同様に製造される。

実施例1と同様にして、サファイア(C面)よりなる基板20の上に、200 オングストロームのGaNよりなるバッファ層21を成長させ、温度を102 0℃まで上昇させ、1020℃において、5μmのアンドープGaNよりなる第 1の窒化物半導体層22を成長させる。

続いて、1020℃で不純物ガスにシランガスを用い、SiをドープしたN型 Ga Nからなる第2の窒化物半導体層23を成長させる。この抵抗率も $5 \times 1$   $0^{-3}\Omega \cdot c$  mであった。

#### (第3の窒化物半導体層24)

次に温度を800℃にしてTMI、TMG、アンモニアを用いアンドープIn o. o<sub>5</sub> G a o. o<sub>5</sub> Nよりなる第3の窒化物半導体層を500オングストロームの膜厚で成長させる。

#### (n側クラッド層25)

次に、1020℃にして、Siを1×10<sup>17</sup>/cm³ドープしたN型Al<sub>0.2</sub> Ga<sub>0.8</sub>N層、40オングストロームと、アンドープGaN層、40オングストロームとを交互に40層積層して超格子構造とする。このn側クラッド層はキャリア閉じ込め層、及び光閉じ込め層として作用する。

#### (n側光ガイド層26)

続いて、 $Si \, var 1 \, var 10^{19} / cm^3$ ドープしたn型 $Ga \, N$ よりな $ar 0 \, var 1 \, var 10^{19} / cm^3$ ドープしたn型 $Ga \, N$ よりな $ar 0 \, var 1 \, var 10^{19} / cm^3$ ドープした $ar 1 \, var 10^{19} / cm^3$ ドープでもよい。 $ar 10^{19} / cm^3$  にかける  $ar 10^{19} /$ 

#### (活性層27)

次に、800℃で、 $SiF-プのIn_{0.2}Ga_{0.8}N$ よりなる井戸層を25オングストロームの膜厚で成長させる。次に、TMIのモル比を変化させるのみで、 $SiF-プIn_{0.01}Ga_{0.99}N$ よりなる障壁層を50オングストロームの膜厚で成長させる。この操作を2回繰り返し、最後に井戸層を積層した多量子井戸構造(MQW)とする。

#### (p側キャップ層28)

次に、1020℃でTMG、TMA、アンモニア、Cp2Mgを用い、活性層よりもパンドギャップエネルギーが大きい、Mgを1×10²0/cm³ドープしたp型Al。3Ga。7Nよりなるp側キャップ層28を300オングストロームの膜厚で成長させる。このp側キャップ層28はp型不純物をドープした層としたが、膜厚が薄いため、n型不純物をドープしてキャリアが補償されたi型としても良い。p側キャップ層28の膜厚は0.1μm以下、さらに好ましくは500オングストローム以下に調整する。0.1μmより厚い膜厚で成長させると、p型キャップ層28中にクラックが入りやすくなり、結晶性の良い窒化物半導体層が成長しにくいからである。また、キャリアがこのエネルギーバリアをトンネル効果により通過できなくなる。Alの組成比が大きいAlGaN程薄く形成するとLD素子は発振しやすくなる。例えば、Y値が0.2以上のAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nであれば500オングストローム以下に調整することが望ましく、p側キャップ層28の膜厚の下限は特に限定しないが、10オングストローム以上の膜厚で形成することが望ましいことは上記実施例4に示すレーザ素子と同じである。

#### (p 側光ガイド層 2 9)

次に、1020℃で、 $Mgを1 \times 10^{18}/cm^3$ ドープした p型GaNよりなる p側光ガイド層  $29を0.2\mu$ mの膜厚で成長させる。この層は、n側光ガイド層 26と同じく、活性層の光ガイド層として作用し、GaN、InGaNで成長させることが望ましく、100オングストローム~ $5\mu$ m、さらに好ましくは 200オングストローム~ $1\mu$ mの膜厚で成長させることのが好ましい。この p側光ガイド層は通常はMg等の p型不純物をドープして p型の導電型とするが、

特に不純物をドープしなくても良い。

(p側クラッド層30)

#### (p側コンタクト層31)

最後に、Mgを2×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>ドープしたp型<math>GaNよりなるp側コンタクト層31を150オングストロームの膜厚で成長させる。

反応終了後、反応容器内において、ウェーハを窒素雰囲気中、700℃でアニーリングを行い、p層をさらに低抵抗化する。アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、図2に示すように、RIE装置により最上層のp側コンタクト層31と、p側クラッド層30とをエッチングして、4μmのストライプ幅を有するリッジ形状とする。特に活性層よりも上にあるA1を含む窒化物半導体層以上の層をリッジ形状とすることにより、活性層の発光がリッジ下部に集中して、横モードが単一化しやすく、閾値が低下しやすい。リッジ形成後、リッジ表面にマスクを形成し、図2に示すようにストライプ状のリッジに対して左右対称にして、N電極34を形成すべき第2の窒化物半導体層23の表面を露出させる。

次にリッジ表面の全面にNi/Auよりなるp電極32を形成する。他方、TiとAlよりなるN電極34をストライプ状の第2の窒化物半導体層23のほぼ全面に形成する。ほぼ全面とは80%以上の面積をいう。このようにp電極32に対して左右対称に第2の窒化物半導体層23を露出させて、その第2の層23のほぼ全面にN電極を設けることも閾値を低下させる上で非常に有利である。次に、p電極とn電極との間にSiO2よりなる絶縁膜35を形成し、この絶縁膜35を介してp電極32と電気的に接続したAuよりなるpパッド電極33を形成する。

電極形成後、ウェーハのサファイア基板の裏面を研磨して 5 0 µ m程度の厚さ

にした後、研磨面をスクライブしてストライプ状の電極に垂直な方向でバー状に 劈開して、その劈開面を共振器を作成する。共振器面にSiO2とTiO2より なる誘電体膜を形成し、最後にp電極に平行な方向で、バーを切断してレーザ素 子とする。この素子をヒートシンクに設置して室温でレーザ発振を試みたところ、 室温において閾値電流密度 2.5 kA/cm2、閾値電圧 4.0 Vで、発振波長 405 nmの連続発振が確認され、500時間以上の寿命を示し、従来の室化物 半導体レーザ素子に比較して10倍以上寿命が向上した。

[実施例9] 三層積層構造LED

アンドープ I n<sub>0.05</sub>G a<sub>0.95</sub>N//S i ドープN型G a N//アンドープG a N

実施例 7 において、第 3 の窒化物半導体層 5 成長時に、温度を 8 0 0 ℃にして TMG、TMI、アンモニアを用い、アンドープ $In_{0.05}Ga_{0.95}N$ 層を 2 0 0 オングストロームの膜厚で成長させるほかは実施例 1 と同様にしてLED素子を得たところ、実施例 7 とほぼ特性を有する素子が得られた。

なお、三層積層構造においてはN型コンタクト層となる第2の窒化物半導体層のキャリア濃度を向上させ、その結果として抵抗率のできるだけ低いコンタクト層を得ることが主眼であるから、第2の窒化物半導体層の抵抗率の低減に実質的に影響を与えない範囲で第1の窒化物半導体層にN型不純物をドープすることを妨げるものでない。また、第2の窒化物半導体層に高濃度のN型不純物をドープすることによりその上に形成されるn型クラッド層、活性層等の結晶性のよい成長を妨げない様に第3の窒化物半導体層を形成するのであるから、実質的にその目的を阻害しない範囲で不純物がドープされても本発明の技術的範囲に属するものと理解することができる。実質的にSiを第1または第3の窒化物半導体に1×10<sup>17</sup>/cm³以下の範囲でドープしてもアンドープに比してリーク電流の発生及び出力の若干の低下は見られるものの、使用に耐えないものでないことは確認されている(後記実施例9ないし11参照)。かかる現象はN型コンタクト層として超格子構造を用いる場合にもいえることである。したがって、上記実施例のアンドープInGaN/SiドープN型GaNまたは超格子構造/アンドープGaN、アンドープGaN/SiドープN型GaNまたは超格子構造/アンドープ

プGaNにおいて、第1または第3の少なくとも一方にn型不純物を第2の窒化物半導体層に実質的に支障を与えない限りドープすることができる。

[実施例10] 超格子三層積層構造LED

アンドープInGaN/アンドープGaN//SiドープGaN//アンドープGaN

実施例 100 LEDは、実施例 1 と同様にして、バッファ層 2 を形成した後、実施例 1 と同条件でアンドープ G a N層からなる第 1 の窒化物半導体層 3 を 1 . 5  $\mu$  mの膜厚に成長させる。

次に、1050℃で、TMG、アンモニアガス及びSi ガスを用い、Si を 1 ×  $10^{19}$  /  $cm^3$  ドープした Si ドープGa N層を 2.25  $\mu$  m成長させてることにより、第2の窒化物半導体層 4 を形成する。

そして、1050℃で、TMG及びアンモニアガスを用い、アンドープGaN層を20オングストローム成長させ、続いて800℃の温度でTMI、TMG及びアンモニアガスを用いてアンドープInGaNを10μm成長させる。このようにして、アンドープGaN層よりなるA層を20Åと、アンドープInGaNからなるB層を10Åとを20層ずつ交互に積層して、総膜厚600Åの超格子構造よりなる第3の窒化物半導体層を形成した。上述以外は実施例1と同様にして実施例10のLEDを作製した。

以上のようにして作製した実施例10の超格子構造LEDは、実施例7と同様の性能を有していた。

[実施例11] 三層積層構造LED

アンドープGaN//SiドープN型GaN//SiドープGaN

実施例7において、第1の窒化物半導体層3にSi1×10<sup>17</sup>/cm³ドープし、第2の窒化物半導体層GaN4にSiを8×10<sup>18</sup>/cm³ドープし、第3の窒化物半導体層5はアンドープとした以外は同様にして素子を形成した。やや素子からリーク電流が発生するようになり、出力もやや低下した。

[実施例12] 三層積層構造LED

SiドープGaN//SiドープN型GaN//アンドープGaN 実施例7において、第3の窒化物半導体層5にSi1×10<sup>17</sup>/cm³ドープ し、第2の窒化物半導体層GaN4にSiを8×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>ドープし、第1の窒化物半導体層5はアンドープとした以外は同様にして素子を形成した。やや素子からリーク電流が発生するようになり、出力もやや低下した。

[実施例13] 三層積層構造LED

SiFープGaN//SiFープN型GaN//SiFープGaN 実施例7において、第1および第3の窒化物半導体層3および5にSiを $8 \times 10^{16}/cm^3$ Fープし、第2の窒化物半導体層GaN4にSiを $5 \times 10^{18}/cm^3$ Fープした以外は同様にして素子を形成した。素子からリーク電流はほとんど発生しないが、出力はやや低下した。

[実施例14] 超格子三層積層構造LED

アンドープGaN/SiドープGaN//SiドープGaN//アンドープGaN

実施例14のLEDは、実施例1と同様にして、バッファ層2を形成した後、実施例1と同条件でアンドープG a N層からなる第1の窒化物半導体層3を1. 5  $\mu$  mの膜厚に成長させる。

次に、1050℃で、TMG、アンモニアガス及びSi ガスを用い、Si を 1 ×  $10^{19}$  /  $cm^3$  ドープしたSi ドープGa N層を 2.25  $\mu$  m成長させることにより、第2の窒化物半導体層 4 を形成する。

続いて、1050℃で、TMG及びアンモニアガスを用いてアンドープ<math>GaNを  $75\mu$ m成長させ、同温度でTMG、アンモニアガス及びSiガスを用い、Siを  $1\times10^{19}$ / $cm^3$ ドープしたSiドープGaN層を 25オングストローム 成長させる。このようにして、アンドープGaNからなる層を 75 A と Si ドープGaN B よりなる層を 25 A と 25 B ずつ交互に積層して、総膜厚 600 A の超格子構造よりなる第3の窒化物半導体層を形成した。

上述以外は、実施例1と同様にしてLED素子を形成した。

以上のようにして作製した実施例14の超格子構造LEDは、実施例7と同様 の性能を有していた。

#### 請求の範囲

1. 基板上に少なくともN電極を形成するN型コンタクト層と、電子と正孔と を再結合させる活性層と、P電極を形成するP型コンタクト層とを備え、各層が 窒化物半導体からなる発光素子において、

上記N型コンタクト層が第1面と第2面とを有するN型不純物をドープした窒化物半導体層からなり、上記第1面と第2面とに接してそれぞれN型不純物をドープしないアンドープ窒化物半導体層を形成してなる三層積層構造を備える窒化物半導体発光素子。

- 2. 上記N型コンタクト層がGaNからなり、上記N型不純物としてSiがドープされてなり、その第1面に接して形成される窒化物半導体層がアンドープのGaNまたはAlGaNである一方、その第2面に接して形成される窒化物半導体がアンドープのGaN, AlGaNまたはInGaNである請求項1記載の窒化物半導体発光素子。
- 3. 上記N型コンタクト層が3×10<sup>18</sup>/cm<sup>-3</sup>を越えるキャリア濃度を有する請求項2記載の窒化物半導体発光素子。
- 4. 上記N型コンタクト層が8×10<sup>-3</sup>Ω c m未満の抵抗率を有する請求項 2または3記載の窒化物半導体発光素子。
- 5. 上記N型コンタクト層がサファイア基板上に形成されたバッファ層上に形成されている請求項1記載の窒化物半導体発光素子。
- 6. 基板上に少なくともN電極を形成するN型コンタクト層と、電子と正孔と を再結合させる活性層と、P電極を形成するP型コンタクト層とを備え、各層が 窒化物半導体からな発光素子において、

上記N型コンタクト層がN型不純物をドープした窒化物半導体層とN型不純物を ドープしないアンドープ窒化物半導体層とが少なくとも積層されてなる超格子層 からなる窒化物半導体発光素子。

7. 上記N型コンタクト層が、GaN/GaN, InGaN/GaN, AlGaN/GaN対よびInGaN/AlGaNの組み合わせから選ばれる窒化物層を交互に積層した超格子層からなり、いずれか一方にSiをドープしてなる請求項6記載の窒化物半導体発光素子。

- 8. 上記N型コンタクト層が 3 × 1 0 <sup>18</sup> / c m <sup>-3</sup>を越えるキャリア濃度を有する請求項 7 記載の窒化物半導体発光素子。
- 9. 上記N型コンタクト層が8×10<sup>-3</sup>Qcm未満の抵抗率を有する請求項7または8記載の窒化物半導体発光素子。
- 10. 上記N型コンタクト層が第1面と第2面とを有するN型不純物をドープした窒化物半導体超格子層からなり、上記第1面と第2面とに接してそれぞれN型不純物をドープしないアンドープ窒化物半導体層またはn型不純物が超格子層より少ない窒化物半導体層を形成してなる請求項6記載の窒化物半導体発光素子。
- 11. 上記N型コンタクト層がサファイア基板上に形成されたバッファ層上に 形成されたN型不純物をドープされないアンドープGaN上に形成され、該N型 コンタクト層上にN型不純物をドープされないアンドープGaNを介して上記活 性層を含む他の窒化物層を積層する請求項7記載の窒化物半導体発光素子。
- 12. 基板上に少なくともN電極を形成するN型コンタクト層と、電子と正孔とを再結合させる活性層と、P電極を形成するP型コンタクト層とを備え、各層が窒化物半導体からなる発光素子において、

上記N型コンタクト層がGaNからなり、上記N型不純物としてSiがドープされ、その第1面と第2面に接して形成される窒化物半導体層の少なくとも1層がN型コンタクト層より低濃度のSiがドープされてなり、その第1面に接して形成される第1の窒化物半導体層がGaNまたはAlGaNである一方、その第2面に接して形成される第3の窒化物半導体がGaN、AlGaNまたはInGaNである窒化物半導体発光素子。

図1

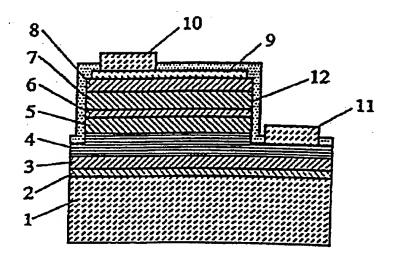
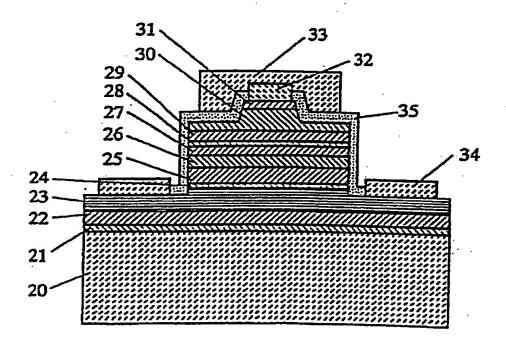


図 2



This Page Blank (uspio)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03336

A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>6</sup> H01L33/00					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  Int.Cl <sup>6</sup> H01L33/00					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Jitsuyo Shinan Koho 1972-1998  Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1972-1998					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE	PEI EVANT				
<del> </del>		opriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1-12		
A JP, 09-116130, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 2 May, 1997 (02. 05. 97), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)			1-12		
		·	<del></del>		
		·	·		
Further documents are listed in the con	tinuation of Box C.	See patent family annex.	·		
*Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "Date of the actual completion of the international search 10 November, 1998 (10. 11. 98)  "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is to combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family  Date of mailing of the international search report 24 November, 1998 (24. 11. 98)					
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer			
Facsimile No.	l <sub>T</sub>	Celephone No.			

This Page Blank (usp

国際調査報告	国際出願番号 PCT/JPS	8/03336	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl* H01L 33/00			
B. 調査を行った分野		- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))			
Int. Cl* H01L 33/00		·	
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1972-1998	4 · •		
日本国公開実用新案公報 1972-1998			
	·		
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称	、調査に使用した用語)		
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
C. 関連すると認められる文献   引用文献の		T CENTRAL VIII	
カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連する	ときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A JP,09-116130,A(住友化学工業株式会 2.5月.1997(02.05.97) 全文,第1-5図(ファミリーなし)		1 - 12	
(ファミリーなし)			
·			
·			
□ C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって			
もの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも	て出願と矛盾するものではなく、		
Ø	論の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、		
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する	の新規性又は進歩性がないと考え 「Y」特に関連のある文献であって、当		
文献(理由を付す)	上の文献との、当業者にとって自	自明である組合せに	
「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	よって進歩性がないと考えられる 「&」同一パテントファミリー文献	<b>5もの</b>	
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日		
10.11.98	24.11.9	98	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	2K 9018	
日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915	福島 浩司 一	1	
审查郑千代用区积 於期二十日 4 采 2 县	emerus a a a a a a a a a a a a a a a a a a a		

This Page Blank (uspto)